

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

G03F 7/004

G03F 7/038

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02105262.X

[11] 公开号 CN 1372166A

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[22] 申请日 2002.1.15 [21] 申请号 02105262.X

[30] 优先权

[32] 2001.1.15 [33] JP [31] 特愿 2001-6326

[32] 2001.8.6 [33] JP [31] 特愿 2001-23784

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国神奈川县

[72] 发明人 中村一平

曾吕利忠弘

[74] 专利代理机构 北京北新智诚专利代理有限公司

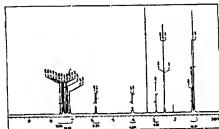
代理人 陈英

权利要求书 7 页 说明书 59 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 负像记录材料与花青染料

[57] 摘要

本发明提供一种用于热方式曝光系统的负像记录材料,它由(A)一种包含具有取代基的花青染料的红外吸收剂,其中取代基含有原子量至少为 28 的原子如卤原子,或者取代基含有非共用电子对如羰基,(B)自由基产生剂和(C)自由基聚合化合物,且在它上面成像要在红外射线下曝光。



要求激光曝光后进行热处理。因此，就需要一种光曝光后不需要热处理的负像记录材料。

例如，日本专利公报 JP7-103171B 披露了一种记录材料，包括具有特殊结构的花青染料、三价碘盐和具有不饱和乙烯双键的加成聚合化合物。它曝光成
5 像后不需要进行热处理。然而，这种材料的像区域强度低。因此，这对于平版印刷板是不利的，用平版印刷板打印出的印刷品的数量少。

发明概述

本发明目的在于提供一种能在红外放射固体激光器或半导体激光器的红外射线照射下成像直接从计算机等的数字数据制造印刷板的负像记录材料，当所
10 得印刷板用作平版印刷板时，确保在印刷板上即使不经过热处理，其上形成的图像也能很好的固化成像，因此，印刷板显示出确保大量印刷的良好的持久性；还提供具有上述优点的可用于像记录材料的红外吸收剂的新型花青染料。

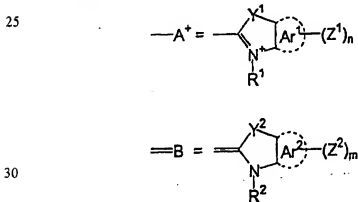
本发明者特殊注意到所述的负像记录材料的组成并对其努力研究，发现当这种具有特殊局部结构的花青染料被用作负像记录材料的红外吸收剂时，可以
15 达到以上涉及的目的，基于这些发现，本发明者完成了本发明。

具体地说，本发明提供一种用于热方式曝光系统的负像记录材料，它包含 (A) 具有吸电子基或至少在芳香环的一个末端有重原子取代基花青染料的红外吸收剂，(B) 自由基产生剂如翁盐和 (C) 一种自由基聚合化合物，其中图像
20 通过在红外线下曝光形成。

本发明还提供一种用于热方式曝光系统的负像记录材料，包含 (A') 下面通式 (1) 中的红外吸收剂，(B) 一种自由基产生剂和 (C) 一种自由基聚合化合物。



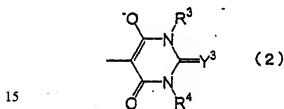
其中



在通式 (1) 中, A¹ 和 B 表示上述通式中的末端基团; 且 R¹ 和 R² 各自独立的代表任意取代的最多含有 20 个碳原子的烃基。Ar¹ 和 Ar² 可以相同或不同, 各自代表任意取代的芳香烃基或杂环基。Y¹ 和 Y² 可以相同或不同, 各自代表硫原子, 氧原子, 硒原子, 最多含有 12 个碳原子的二烷基亚甲基或 -CH=CH-。

- 5 Z¹ 和 Z² 可以相同或不同, 各自代表烷基, 氧基, 吸电子取代基和含重原子的取代基, 并且至少 Z¹ 和 Z² 之一是吸电子取代基或含重原子的取代基。n 和 m 各自独立的表示 0 或正整数, 且 n 和 m 的和至少是 1。

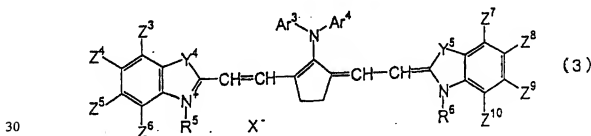
Q 表示五甲炔基或七甲炔基, 任意的由选自烷氧基, 芳氧基, 烷硫基, 芳硫基, 二烷基氨基, 二芳基氨基, 卤原子, 烷基, 芳烷基, 环烷基, 芳香基, 10 氧基和下面通式 (2) 中的取代基取代的基团; 且 Q 可以是含有连续三个次甲基链的环己烯, 环戊烯或环丁烯。



其中 R³ 和 R⁴ 各自独立的表示氢原子, 1-8 个碳原子的烷基或 6-10 个碳原子的芳烷基; 且 Y³ 表示氧原子或硫原子。X 表示中和式 (1) 化合物电荷的任意存在的反荷阴离子。

20 优选地, 通式 (1) 的花青染料, 在芳香环的两个末端具有复数个卤素原子或碳基取代基。

另外, 本发明提供一种用于热方式曝光系统的负像记录材料, 它包含 (A'') 下述通式 (3) 的红外吸收剂, (B) 自由基产生剂和 (C) 一种自由基 25 聚合化合物, 其中图像通过在红外线下曝光形成:



其中, R^5 和 R^6 各自独立地代表具有最多 20 个碳原子的直链或支链烷基, 它可任意被一个芳基, 链烯基, 烷氧基, 羟基, 巯基, 羧基和酰氧基取代;

Ar^3 和 Ar^4 各自独立地代表氢原子, 具有 1~4 个碳原子的烷基, 或具有 6~10 个碳原子的芳基, 该烷基和芳基可任意被一个烷基, 芳基和卤原子取代, 且 Ar^3

5 和 Ar^4 可彼此键合;

Y^4 和 Y^5 可相同或不同, 各自独立地代表硫原子, 氧原子, 硒原子, 最多具有 12 个碳原子的二烷基亚甲基, 或 $-CH=CH-$;

Z^3 至 Z^{10} 可相同或不同, 各自独立地代表氢原子, 烃基, 氧基, 吸电子基团或含重原子的取代基, 且其中至少一个是吸电子基团或含重原子的取代基, 且相邻

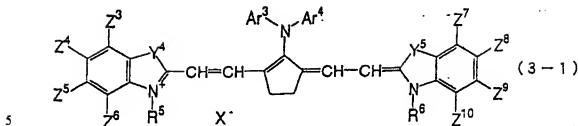
10 的 Z^3 至 Z^{10} 基团可彼此键合形成 5- 或 6- 员环;

X^- 代表中和通式 (1) 化合物电荷的任意存在的反荷阴离子。

尽管本发明负像记录材料可能由其中花青染料所产生的优势并不明确, 该花青染料在分子中至少一个末端芳香环中具有吸电子取代基并作为红外吸收剂在材料中使用, 但是材料中花青染料将会促进自由基化合物聚合而形成坚固的
15 记录层是明确的, 并因此改善了加工材料的印刷持久性。具体地, 除了在材料中的一般引发剂经过光热转化会分解, 其中吸电子基团取代的花青染料的离子化潜能被提高, 经过红外线照射已激发的花青染料将迅速与引发剂相互影响, 并因此提高自由基产生的可能性。结果自由基聚合化合物的聚合将会被促进。红外吸收剂, 在至少一个末端芳香环中具有含重原子的取代基的花青染料也会
20 促进自由基聚合化合物的聚合, 并因此提高处理材料的印刷持久性。据此推测红外吸收剂在红外线照射下将容易经受三重峰激发, 这样三重峰激发的红外吸收剂将灭活作为聚合抑制剂的溶解的氧并促进和它经过一些相互作用的自由基产生剂的分解。

我们, 本发明的发明者, 进一步发现具有特殊结构的新型花青染料化合物
25 作为本发明的记录材料中的红外吸收剂特别有用。

因此, 本发明还提供了一种具有下面通式 (3-1) 的花青染料:



其中 R^5 和 R^6 各自独立的表示直链或支链的最多具有 20 个碳原子的烷基，可任意被一个烷基，链烯基，烷氧基，羟基，磺酸基，羧基和酰氧基取代； Ar^3 和 Ar^4 各自独立的表示氢原子，具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 6-10 个碳原子的芳基，烷基和芳基可以任意被任何烷基，芳基和卤原子取代，并且 Ar^3 和 Ar^4 可以相互结合； Y^4 和 Y^5 可以相同或不同，各自表示硫原子，氧原子，硒原子，最多含有 12 个碳原子的二烷基亚甲基或 $-CH=CH-$ ； Z^3 到 Z^{10} 可以相同或不同，各自表示氢原子，烷基，氧基，吸电子基或含重原子的取代基，且这些中至少一个是吸电子基或含重原子的取代基； Z^3 到 Z^{10} 两个相邻基团可以相互键合形成 5-或 6-员环； X 表示 $CF_3SO_3^-$ 离子。

本发明的记录材料为“热方式曝光”，这意味着记录材料在像形成过程要受到热方式的曝光。具体的热方式曝光如下详述。如 Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999, 《数字印刷技术国际会议》第 209 页 (International Conference on Digital Printing Technologies, page 209, Hans-Joachim Timpe, IS & Ts NIP 15:1999) 已知，关于包括摄影材料中的光吸收物质（如，染料）光致激发并随后在材料层中像形成过程中发生化学或物理变化的处理过程，像形成过程包括光吸收物质的光致激发并随后进行化学或物理变化，包含两种主要方式。具体地说，一种是光子方式，其中存在于摄影材料中的光激发的光吸收物质与材料中的另一种反应活性物质经光化学相互作用（如，能量转移或电子转移）被灭活，如此被活化的反应物质，作为结果在材料层上进行像形成过程必要的化学或物理的相互作用；另一种是热方式，其中在摄影材料中的光激发的光吸收物质产生热并且通过热产生而被灭活，而且材料中的其它反应活性物质得到热并且进行在材料层上像形成过程必要的化学或物理变化。其他次要的处理方式在此省略，例如腐蚀，其中摄影材料中的物质被聚焦在局部的光能先散射，并多光子吸收，摄影材料中一分子同时吸收大量光子。

金中杂元素最多占重量的 10%。特别优选用于本发明的是纯铝片。但是，完全纯的铝很难用一般冶炼工艺制得，因此，用于这里的铝可包含微量杂元素。用于本发明的铝片关于组分没有特别的限制，任何已知的用于现有技术的铝片都可以用于本发明。铝片的厚度可以从 0.1mm 到 0.6mm 左右，优选 0.15-0.4mm，

5 更优选 0.2-0.3mm。

在使之变粗糙之前，如果需要，铝片的表面可以脱脂，例如，经过表面活性剂，有机溶剂或碱水溶液处理，以便除去滚动的油污。

铝片的表面可以通过各种方法变粗糙。例如，可以用机械方法变粗糙，或可以通过电化学表面溶解或通过选择性的化学溶解。对于用机械方法变粗糙，

10 任何已知方法都可以利用。例如，铝片的表面可以通过球磨，刷涂，喷砂或抛光。对于电化学方式变粗糙，例如铝片可以在使用的直流电或交流电条件下用盐酸或硝酸的电解溶液处理。这两种方法可以结合使用，如在 JP54-63902A 中披露的。

如果需要，如此粗糙的铝片可以用碱蚀刻并中和，然后任意地可以在阳极氧化以提高水保持力和表面抗磨力。对于铝片的阳极氧化，可应用各种有能力形成多孔氧化物薄膜的电解质。通常应用硫酸，磷酸，草酸，铬酸或其混合物。缺氧氧化的电解质浓度可以根据选用的电解质的类型决定。

缺氧氧化变化的条件依赖于使用的电解质的类型，因此不能对所有情况进行详述。一般来说，处理溶液的电解质浓度可在 1-80%（重量）；处理溶液的温度可以在 5-70°C 之间；电流密度可以在 5-60A/dm²；电压可以在 1-100V 之间；电解时间可以在 10 秒至 5 分钟之间。

通过这样缺氧氧化形成的氧化物薄膜的量优选至少 1.0g/m²。如果低于这个量，所需的印刷持久性将不令人满意，且平版印刷板的非像区域将容易被擦伤。擦伤后，墨水会附着在擦痕上使获得的印刷物经常会被染污。

25 在完成缺氧氧化之后，铝片的表面可任意的亲水化。对于亲水化，可应用例如，用碱金属硅酸盐处理铝片的方法（例如，硅酸钠水溶液），如在 US2714066, US3181461, US3280734 和 US3902734 中披露的。这种方法中，载体浸渍在硅酸钠水溶液中或在该溶液中电解。除了这种方法之外，还可以使用用氟锆酸钾处理铝片的方法，如在 JP36-22063B 披露的；或用聚乙烯基磷酸处理铝片的方法，如在 US3,276,868, US4,153,461 和 US4,689,272 中披露的。

本发明的像记录材料可以应用到如在上文提到的载体上，并在其上形成材料的记录层。如果需要，层可以在记录层和载体之间提供替代层。

各种有机化合物可作为替代层的组分。例如，羧甲基纤维素，糊精，阿拉伯胶；具有氨基的磷酸如 2-氨基乙基磷酸；其它有机磷酸如任意取代的苯基磷酸，萘基磷酸，烷基磷酸，甘油磷酸，亚甲基二磷酸，1, 2-亚乙基二磷酸；有机磷酸如任意取代的苯基磷酸，萘基磷酸，烷基磷酸，和甘油磷酸；有机磷酸如任意取代的苯基磷酸，萘基磷酸，烷基磷酸，和甘油磷酸；氨基酸如甘氨酸和 β -丙氨酸；具有羟基的胺盐酸盐如三乙醇胺盐酸盐等。两种或更多的上述化合物可以联合作为替代层的组分。

如上所述，在载体被处理和/或涂覆替代层后，载体的背面可以任意的涂覆背面涂层。对于背面涂层，优选有机聚合化合物如在 JP5-45885A 中披露的那些；和通过水解和缩聚有机或无机金属化合物形成的金属氧化物，如在 JP6-35174A 中披露的。较为优选硅醇化物如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ， $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ， $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ，它们便宜而且易得。特别优选如金属氧化物的涂层，它能很好的抵抗显色剂。

平版印刷板载体的一个优选特征是其表面粗糙度以中心线平均高度计算在 $0.10\text{--}1.2\mu\text{m}$ 之间。如果低于 $0.10\mu\text{m}$ ，载体与其上形成的感光层之间的粘合度将会下降，且印刷板的印刷持久性将会很差。另一方面，如果载体的表面粗糙度大于 $1.2\mu\text{m}$ ，所形成的印刷物将经常被染污。载体的颜色密度优选落在反射密度的 0.15 至 0.65 之间。如果小于 0.15，也就是说，如果载体太白，在像曝光上晕光将会太强，且不能形成好的图像，另一方面，如果载体的颜色密度大于 0.65，也就是说，如果载体太暗，在显影后像检查过程中将很难看到形成的像，且像检查效率将有很大的下降。

根据上述说明，本发明的像记录材料可以用于生产平版印刷板。通过用红外激光器发出的红外辐射照射印刷板的感光层，像可以记录在印刷板上。根据具体情况，记录在上面的像也可以通过在紫外灯下照射感光层或用热位差热处理该层成像。在本发明中，优选感光层在固体或半导体激光器发出的波长范围在 760nm 至 1200nm 的红外射线下成像，优选地，激光器的输出功率至少 100mW ，并应用多束激光器缩短曝光时间。还优选每一像素曝光时间不超过 $20\mu\text{sec}$ 。更进一步优选记录材料的照射能量在 $10\text{--}300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。